

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-101016

(43)Date of publication of application : 23.06.1982

(51)Int.Cl.

D01F 6/70
C08G 18/65

(21)Application number : 55-177188

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 17.12.1980

(72)Inventor : KATAYAMA ATSUO
ICHI MASARU
UNO KENJI

(54) PREPARATION OF ELASTIC POLYURETHANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the spinning and thermal properties of the titled product, by adding an adequate amount of a diisocyanate dimer to the continuous reaction and spinning system of a polymeric diol having a specific molecular weight with a diol and diisocyanate as principal components.

CONSTITUTION: (A) A polymeric diol having a molecular weight ≥ 750 , e.g. polyester glycol (OH-terminated polyethylene adipate, etc.) and a polyether glycol (a ring opening polymer of ethylene oxide, etc.) are mixed with (B) a low- molecular weight diol having a molecular weight ≤ 500 , e.g. 1,4-butanediol, and (C) a diisocyanate, e.g. diphenylmethane diisocyanate, at a molar ratio between the component (C) and the sum of the components (A) and (B) of preferably 1.02W1.15, and a diisocyanate dimer, e.g. tolylene diisocyanate dimer, in an amount $\geq 0.3\text{wt}\%$ is added thereto to carry out the continuous reaction and spinning.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57—101016

⑤ Int. Cl.³
D 01 F 6/70
C 08 G 18/65

識別記号

庁内整理番号
6768—4L
7016—4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)6月23日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 弾性ポリウレタンの製法

東京都足立区西新井本町5ノ3
ノ12

① 特 願 昭55—177188

② 発 明 者 宇野建司

② 出 願 昭55(1980)12月17日

徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須
81

③ 発 明 者 片山淳雄

④ 出 願 人 日清紡績株式会社

徳島県板野郡北島町鯛浜西ノ須
81

東京都中央区日本橋横山町3番
10号

⑤ 発 明 者 一井賢

明 細 書

1. 発明の名称

弾性ポリウレタンの製法

2. 特許請求の範囲

分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、ジイソシアネートを主成分として連続反応紡出する際に、ジイソシアネートダイマーを0.3%以上添加する弾性物体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン弾性繊維、テープ、コード、チューブ等の弾性物体の製造方法に関する。ポリマージオールとジイソシアネートと低分子量ジオールとで、ポリウレタンポリマーを合成し、一旦ペレット化した後、熱を加えて溶融紡出する方法があるが、この方法では適度な性質の弾性物体が得られ難い欠点がある。これはポリウレタンポリマーの溶融温度と、ウレタン結合の分解温度とが近いため、一部ポリマーの分解を伴う紡出になるためと考えられる。この欠点を除くために、

ポリウレタンポリマーを合成し、固化する前の流動性あるポリマーを、そのままノズルより押し出す反応紡出法が採用し得る。この反応紡出法により得られる弾性物体は、ポリマーの熱的履歴が少ないために、溶融紡出法による弾性物体よりも、熱的性質の向上が認められるが、熱マツトされやすい等の欠点があり、まだ不十分である。また、反応紡出法そのものがポリマー合成途中の未完成の不安定なポリマーの紡出であるため、可紡性が低い欠点がある。

本発明はこれらポリウレタン弾性物体の反応紡出時における可紡性の向上と、得られた弾性物体の耐熱性等の熱的性質の向上を図ることを目的としたものである。

上記の目的を達成するための発明の要旨とするところは、分子量750以上のポリマージオールと、分子量500以下の低分子量ジオールと、ジイソシアネートを主成分として弾性物体を連続反応紡出する際に、ジイソシアネートダイマーを0.3%以上添加する方法にある。

特開昭57-101016(2)

分子量750以上のポリマーシオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタレングリコール、ネオペンタングリコール等の2価アルコールと、アジピン酸、セバシン酸等の2価カルボン酸との縮合物又はポリカプロラク톤のようなポリエステルグリコール、或はエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等の開環重合により得られるポリエーテルグリコールが使用できる。分子量としては、750より低いと得られた弾性物体の伸度が低くなり過ぎるので好ましくない。分子量が高過ぎる場合は、弾性回復性が低下するが、これは他の要因との交絡が大きいため、一般にどの程度までとは決められない。分子量500以下の低分子量シオール及びジイソシアネートの種類及び使用量等によつて異なるが、分子量1,000乃至3,000の範囲のものが適当な場合が多い。

分子量500以下の低分子量シオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタジオール、ヘキサジオール、ビスベータヒド

- 3 -

ちろん、反応を進行させるに必要な加熱機構及び反応進行に伴い粘度が上昇するのに対応した構造が必要である。更に反応形式によつては、反応機一端からのみでなく中途から原料の一成分を供給することも採用しなければならない。反応機内の混合攪拌は、スクリュートタイプ、攪拌翼タイプ等の回転式の他に、無回転式のモーションレスミキサー、例えばフエニックス社製のスタティックミキサー④等が使用し得る。

反応機での反応方法についても特に限定はないが、例えば先ず分子量750以上のポリマーシオールとジイソシアネートを反応させて得られた末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを作り、更にこのプレポリマーにジイソシアネートダイマーを添加した上で、分子量500以下の低分子量シオールと共に反応機に比例注入する方法がとり得る。この他にジイソシアネートにジイソシアネートダイマーを添加したものと、分子量750以上のポリマーシオールとを反応機一端より注入し、反応機中途より分子量500以下の低分子量シオールも注入

- 5 -

ロキシエトキシベンゼン、シクロヘキサジノメノール等が使用できる。

ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、又はこれらの水添物、或はイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等が使用できる。

ジイソシアネートダイマーは、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートの2分子がウレタジオン結合している構造のものを指す。添加量の下限は、全ポリマー重量に対する3%である。添加量がこれより少ないと、可紡性ならびに得られた弾性物体の熱的性質に与える効果がほとんど認められない。3%以上を添加しても効果はあまり変わらないので、経済性も勘案して添加量を定めるとよい。

反応機形式としては特に限定はなく、反応原料入口から出口までの間に、内容物の滞留やショートパスがなく、一定の反応時間を保ちながら連続的に混合攪拌し送り出されるものであればよい。も

- 4 -

する方法がとり得る。また、ジイソシアネートダイマーを添加したイソシアネート末端プレポリマーと水酸基末端プレポリマーとを反応機に比例注入する方法等もとり得る。

分子量750以上のポリマーシオールと分子量500以下の低分子量シオールの比は、各々の分子量及び所望の弾性物体性能により種々変え得るが、両者の合計モル数に対しジイソシアネートのモル数は1.02乃至1.15の範囲が望ましい。

反応機を出たポリマーは常法により計量、凍結後ノズルより押し出し冷却し巻取る。この場合に、ノズル形状により繊維、テープ、ロード、チューブ等種々の形態の弾性物体が得られる。ノズルより押し出された直後のポリマーに残留しているイソシアネートが多い程、得られた弾性物体の熱的性質が向上する傾向にある。しかし、残留イソシアネートを多くすると、弾性物体の凝固速度が遅くなり、弾性物体表面の接着性も大きく、安定な紡出が困難になる。この傾向はジイソシアネートダイマーの未添加の場合に著しく、ジイソシアネ

- 6 -

ートダイマー添加により、この導電は大巾に減少できる。ジイソシアネートダイマー添加の効果は、この他に高伸度の弾性物体が得やすく、高速度紡出ししても欠点の少ない弾性物体が得られやすく、長時間紡出後のノズル詰りが少ない等のメリットが認められる。ジイソシアネートダイマーが、どのような作用機構を及ぼしているか不明であるが、ノズルを出るポリマーに何らかの構造形成の作用を及ぼしていると推測される。ジイソシアネートダイマーは一般的には、混練タイプウレタンの加硫剤として使用されている。その作用機構は、平均分子量20000以下の水酸基末端ウレタンポリマーとロール等で混練することにより、分子鎖の延長と架橋とを同時に進めるものである。この場合は、ジイソシアネートダイマーは水酸基末端を有する分子と反応して、更に高分子化を進める鎖延長剤としての役割を果たしている。本発明において、ジイソシアネートダイマーの代わりにジイソシアネート^uV₂を加え同じ残留イソシアネート量にしても、ジイソシアネートダイマー添加品の可紡性には遠

- 7 -

反応温度190℃及び停留時間約30分なる条件下に連続的に反応させた。得られた粘稠物を直ちに紡糸ポンプよりノズルを通して押し出し巻取つて70デニールのポリウレタン弾性糸を得た。トリレンジイソシアネートダイマー未添加の対照品と比較すると、紡速が30%増加可能であり、得られた弾性糸糸を乾物油主体の接着防止剤処理後の糸糸の糸離れも良好であつた。また、得られた糸の伸度も対照品が450%であつたのが、500%と高伸度になり、熱収縮も減少できた。

特許出願人 日清紡績株式会社

特開昭57-101016(3)

く及ばない。また、ジイソシアネートダイマーを添加して常法により製造したポリウレタンベリットを溶融紡糸しても、得られたポリマーの熱的性質は若干向上するが、本発明の方法によるものよりも大巾に劣り、更に可紡性の向上も認め難い。以上のことから、本発明によるジイソシアネートダイマーは従来考えられていた作用機構とは異なる働きをしていることが推定できる。また本発明のジイソシアネートダイマーは、微粉末シリカを添加した効果と類似している。

次に実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

両末端に水酸基をもつポリエチレンアジペート(分子量2100)100重量部とジフェニルメタンジイソシアネート40重量部とを反応温度約100℃、及び反応時間約60分の条件下に攪拌しながら連続的に反応させた。得られたプレポリマー140重量部に、トリレンジイソシアネートダイマー2重量部を混合したものと、1、4ブタンジオール9重量部とを撹拌型熱交換式反応器中に連続的に注入し、

- 8 -